

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 464602

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 03.01.74 (21) 1988192/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 25.03.75. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 08.09.75

(51) М. Кл. С 08g 33/20

(53) УДК 678.84(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Н. Н. Корнеев, Ю. Л. Лельохина, Е. Г. Корабельникова
и А. С. Чепкасова

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЛКИЛГАЛОГЕНАЛЮМОКСАНОВ

1

Изобретение касается способа получения полиалкилгалогеналюмооксанов, которые могут найти применение в качестве компонентов катализатора при полимеризации полярных мономеров, диеновых углеводородов, олефинов.

Известен способ получения полиалкилгалогеналюмооксана медленным гидролизом соответствующих галоидзамещенных алюминийалкилов.

Такой метод характеризуется небольшой скоростью реакции, маленьким выходом и загрязненностью конечных продуктов.

Согласно предложенному способу для увеличения выхода и чистоты полиалкилгалогеналюмооксанов подвергают взаимодействию полиалюмооксаны общей формулы



где R — алкил, n=25—30,
с алюминийгалогенидом при температуре от 0 до 150°C в среде углеводородного растворителя и атмосфере инертного газа.

После удаления растворителя и алюминийдигалогенида при пониженном давлении получают с хорошим выходом полиалкилгалогеналюмооксаны. Причем реакцию можно проводить и с полным замещением алкильных групп в полиалкилалюмооксане на галоген.

2

Пример 1. В круглодонную колбу (объем 0,25 л) ротационного испарителя, снабженного вращающимся устройством для перемешивания, воронкой с противодавлением, обратным холодильником, загружают в токе инертного газа 26 г AlCl₃, затем из воронки дозируют 60 мл 50%-ного раствора полизобутилалюмооксана в бензоле. Полученную таким образом реакционную массу кипятят при перемешивании в течение 1 часа при температуре 80°C. После чего проводят отгонку растворителя (бензола) и изобутилалюминийдихлорида при температуре 150°C и остаточном давлении 0,5 мм рт. ст.

Получают 12,5 г хлорированного полиалюмооксана, который представляет собой желтоватый порошок, растворимый в бензоле. Выход полимера составляет 83,3%.

Состав полученного продукта

Вычислено, %: O 19,3; Al 33,7; Cl 47,0.

Мол. вес 2160

Найдено, %: C 2,0; O 19,6; Al 33,4; Cl 46,0.

Мол. вес 2200

Химическая формула продукта
 $Cl_2Al - (OAlO)_n - OAlCl_3$

Пример 2. В аналогичных условиях примера 1 загружают 8,45 г AlCl₃ и 80 мл 30%-ного раствора полизобутилалюмооксана

в бензоле и проводят реакцию с последующим удалением примесей. При этом получают 16,2 г продукта. Выход полимера составляет 75%.

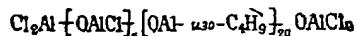
Состав полученного продукта

Вычислено, %: C₄H₉ 43,8; O 16,05; Al 27,9; Cl 12,25

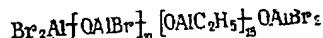
Мол. вес 2600

Найдено, %: C₄H₉ 45,2; O 16,3; Al 26,5; Cl 12,0

Химическая формула синтезированного полиалкилгалогеналюмоксана



Пример 3. 30 г полиэтилалюмоксана растворяют в 30 г бензола. Полученный раствор приливают к 60 г AlBr₃, реакционную массу перемешивают и нагревают аналогично примеру 1. Затем удаляют растворитель при температуре 150°C и пониженном давлении. При этом получают 40 г продукта, химическая формула которого



Выход полимера составляет 97%.

Состав полученного полиалкилгалогеналюмоксана

Вычислено, %: C₂H₅ 16; O 15,4; Al 27; Br 41,6

Мол. вес 2700

Найдено, %: C₂H₅ 15; O 15,7; Al 27,2; Br 42,1

Пример 4. В четырехгорлую колбу объемом 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холо-

дильником, загружают 32,6 г AlCl₃ и охлаждают ее до -10°C. Затем из капельной воронки медленно добавляют 150 мл диэтилового эфира так, чтобы температура не превышала 0°C.

К полученному эфирату хлористого алюминия при 0°C добавляют 30 г 50%-ного раствора полиметилалюмоксана в бензоле. Все растворители перед употреблением подвергают осушке. Реакционную массу выдерживают при 0°C в течение 30 мин, а затем температуру повышают до 35°C и начинают отгонку растворителей, постепенно повышая температуру до 100°C. Далее проводят вакуумную отгонку растворителя при 150°C и остаточном давлении 2 мм рт. ст. в аппарате ротационного типа. Получают 14 г твердого белого порошка следующего состава, %: Al 33,6; O 18,9; Cl 57,5, мол. вес 1780. Полученный продукт хорошо растворим в бензоле. Структура всех полученных соединений подтверждена ИК-спектрами.

Предмет изобретения

Способ получения полиалкилгалогеналюмоксанов, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода и чистоты полиалкилгалогеналюмоксанов,

подвергают взаимодействию полиалюмоксаны общей формулы



где R — алкил, n=25—30,

с алюминийгалогенидом при температуре от 0 до 150°C в среде углеводородного растворителя и атмосфере инертного газа.

Составитель В. Комарова

Редактор Т. Загребельная

Техред Т. Курялко

Корректор О. Тюрина

Заказ 2500/15

Изд. № 578
ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Подписьное

Типография, пр. Салунова, 2

Union of Soviet
Socialist
Republics



Council of
Ministers of the
USSR, State
Committee on
Inventions and
Discoveries

Patent Specification for an inventor certificate

(11) 464602

(61) Dependent on inventor certificate No. (blank)

(51) Int. Cl. C 08g 33/20

(22) Filing Date: 03-Jan-1974

(21) Appl. No.: 1988192/23-5

(32) Priority:

Published: 25-March-1975, Bulletin No. 11

Specification Published: 08-September-1975

(53) Universal Decimal
Classification: 678.84
(088.8)

(72) Inventor(s): Korneev, N. N.; Lelyukhina, Yu. L.; Korabelnikova, E. G.; Chepkasova, A. S.

(71) Applicant: --

(54) Title of the Invention: Method for Producing Polyalkyl Halogenoalumoxanes

The invention relates to a method for producing polyalkyl halogenoalumoxanes, which can be used as catalyst components during polymerization of polar monomers, diene hydrocarbons, and olefins.

There is a known method for producing a polyalkyl halogenoalumoxane by subjecting the corresponding halo-substituted aluminum alkyls to slow hydrolysis.

According to the method proposed herein, polyalumoxanes of the general formula



(where R is an alkyl, and n is 25 to 30) are reacted with an aluminum halide at a temperature of 0 to 150°C in a hydrocarbon solvent medium and an inert gas atmosphere in order to improve the yield and purity of polyalkyl halogenoalumoxanes.

The polyalkyl halogenoalumoxanes are obtained with a satisfactory yield after the solvent and aluminum dihalide have been removed at a reduced pressure. The reaction may also be conducted when the alkyl groups in the polyalkyl alumoxane are completely substituted by a halogen.

Example 1

26 g of AlCl₃ was introduced in an inert gas stream into the round-bottom flask (volume: 0.25 L) of a rotary evaporator equipped with a rotating stirrer, back-pressure funnel, and reflux cooler; and 60 mL of a 50% solution of polyisobutyl alumoxane in benzene was then metered out from the funnel. The reaction mass thus obtained was boiled under stirring for 1 hour at a temperature of 80°C. The solvent (benzene) and isobutyl aluminum dichloride were then distilled off at a temperature of 150°C and a residual pressure of 0.5 mm Hg.

The product was 12.5 g of chlorinated polyalumoxane, which as a yellowish powder soluble in benzene. The polymer yield was 83.3%.

Composition of the product obtained

Calculated, %: O 19.3, Al 33.7, Cl 47.0

Molecular weight: 2160

Actual, %: C 2.0, O 19.6, Al 33.4, Cl 46.0

Molecular weight: 2200

Chemical formula of the product



Example 2

8.45 g of AlCl₃ and 80 mL of a 30% solution of polyisobutyl alumoxane in benzene were introduced in the same manner as in example 1, a reaction was performed, and impurities were removed thereafter. This yielded 16.2 g of a product. The polymer yield was 75%.

Composition of the product obtained

Calculated, %: C₄H₉ 43.8, O 16.05, Al 27.9, Cl 12.25

Molecular weight: 2600

Actual, %: C₄H₉ 45.2, O 16.3, Al 26.5, Cl 12.0

Chemical Formula of Synthesized Polyalkyl Halogenoalumoxane



Example 3

30 g of polyethyl alumoxane was dissolved in 30 g benzene. The resulting solution was poured into 60 g of AlBr₃, and the reaction mass was stirred and heated in the same manner as in example 1. The solvent was then removed at a temperature of 150°C and a reduced pressure. This yielded 40 g of a product with the following chemical formula.



The polymer yield was 97%.

Composition of polyalkyl halogenoalumoxane

Calculated, %: C₂H₅ 16, O 15.4, Al 27, Br 41.6

Molecular weight: 2700

Actual, %: C₂H₅ 15, O 15.7, Al 27.2, Br 42.1

Example 4

32.6 g of AlCl₃ was introduced into a four-neck flask that had a capacity of 0.5 L and was equipped with a stirrer, thermometer, dropping funnel, and a reflux cooler, and the system was cooled to -10°C. 150 mL of diethyl ether was slowly added from the dropping funnel so that the temperature did not exceed 0°C.

30 g of a 50% solution of polymethyl alumoxane in benzene was added at 0°C to the resulting aluminum chloride esterquat. All the solvents were dried before being used. The reaction mass was kept at 0°C for 30 minutes, the temperature was then raised to 35°C, and distillation of the solvents was started while the temperature was being raised to 100°C. The solvent was then distilled in a vacuum at 150°C and a residual pressure of 2 mm Hg in a rotary apparatus. 14 g of a solid white powder was obtained. The powder had a molecular weight of

1780 and contained 33.6% Al, 18.9% O, and 57.5% Cl. The product thus obtained dissolved well in benzene. The structures of all the compounds thus obtained were confirmed based on IR spectra.

Claims

A method for producing polyalkyl halogenoalumoxanes, characterized in that polyalumoxanes of the general formula



(where R is an alkyl, and n is 25 to 30) are reacted with an aluminum halide at a temperature of 0 to 150°C in a hydrocarbon solvent medium and an inert gas atmosphere in order to improve the yield and purity of the polyalkyl halogenoalumoxanes.